

SYNOPSIS: 1990

PN - JP4235295 A 19920824  
 PD - 1992-08-24  
 PR - JP19910000277 19910107  
 OPD - 1991-01-07  
 TI - STEEL SHEET FOR DI CAN EXCELLENT IN PRINTABILITY ON THE OUTSIDE FACE OF CAN AND RUSTING RESISTANCE  
 AB - PURPOSE: To offer a steel sheet for a can body manufactured particularly by drawing and ironing and excellent in printing properties and rusting resistance as for a metallic can vessel, particularly for an internal pressure vessel. CONSTITUTION: At least on one face of a steel sheet, two-layer plated films of zinc on the lower layer and of tin on the upper layer are formed, the total of the coating weight of zinc and tin is regulated to  $\geq 5.0 \text{ g/m}^2$  and the ratio of the coating weight of zinc to the total coating weight is regulated to  $\geq 75\%$  to obtain excellent printability on the outside face of a can and rusting resistance. By furthermore eutectically precipitating fluororesin into the zinc plated layer as the lower layer, its DI lubricity can be improved.  
 IN - OYAGI YASHICHI; OCHIAI TADAAKI; OGA TOMOYA; HIRANO SHIGERU  
 PA - NIPPON STEEL CORP  
 IC - C25D5/26; C25D15/02

OWN INVENT

TI - Corrosion-resistant surface finished steel sheet for cans - has inner zinc@ plating layer and outer tin@ plating layer  
 PR - JP19910000277 19910107  
 PN - JP4235295 A 19920824 DW199240 C25D5/26 005pp  
 PA - (YAWA) NIPPON STEEL CORP  
 IC - C25D5/26; C25D15/02  
 AB - J04235295 In a surface finished steel sheet, the improvement is that the steel sheet has an inner Zn plating layer and an outer Sn plating layer on the Zn plating layer. The total amt. of Zn plating layer and Sn plating layer is at least  $5.0 \text{ g/m}^2$ . The amt. of Zn plating layer w.r.t the total amt. of the plating layers is at least 75%.  
 - USE/ADVANTAGE - The steel sheet shows excellent corrosion resistance and paint coatability, and is suitable as material for DI (drawing-and-ironing) cans for beer, juice, carbonated drink, or aerosol cans, etc(Dwg.0/0)  
 OPD - 1991-01-07  
 AN - 1992-327808 [40]

OPN: 1990

PN - JP4235295 A 19920824  
 PD - 1992-08-24  
 AP - JP19910000277 19910107  
 IN - OYAGI YASHICHI; others: 03  
 PA - NIPPON STEEL CORP  
 TI - STEEL SHEET FOR DI CAN EXCELLENT IN PRINTABILITY ON THE OUTSIDE FACE OF CAN AND RUSTING RESISTANCE  
 AB - PURPOSE: To offer a steel sheet for a can body manufactured particularly by drawing and ironing and excellent in printing properties and rusting resistance as for a metallic can vessel, particularly for an internal pressure vessel.



JP4235295

CONSTITUTION: At least on one face of a steel sheet, two-layer plated films of zinc on the lower layer and of tin on the upper layer are formed, the total of the coating weight of zinc and tin is regulated to  $\geq 5.0 \text{ g/m}^2$  and the ratio of the coating weight of zinc to the total coating weight is regulated to  $\geq 75\%$  to obtain excellent printability on the outside face of a can and rusting resistance. By furthermore eutectically precipitating fluororesin into the zinc plated layer as the lower layer, its DI lubricity can be improved.

- C25D5/26 ; C25D15/02

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-235295

(43)公開日 平成4年(1992)8月24日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 5 D	5/26	M 6919-4K		
	15/02	H 7179-4K		
		J 7179-4K		

審査請求 未請求 請求項の数2(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平3-277

(22)出願日 平成3年(1991)1月7日

(71)出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(72)発明者 大八木 八七

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式  
会社中央研究本部内

(72)発明者 落合 忠昭

千葉県富津市新富20-1 新日本製鐵株式  
会社中央研究本部内

(72)発明者 大賀 智也

福岡県北九州市戸畑区飛幡町1番1号 新  
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内

(74)代理人 弁理士 大関 和夫

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 缶外面印刷性、耐錆性に優れたD I 缶用鋼板

(57)【要約】

【目的】 本発明は金属缶容器、特に内圧容器に関するものであり、特に絞りとしごき加工により製造される缶体で、印刷性・耐錆性の優れた缶体用の鋼板を提供することを目的とするものである。

【構成】 鋼板の少なくとも片面上に、下層に亜鉛、上層に錫の二層めっき皮膜を形成し、亜鉛および錫付着量の合計が5.0g/㎡以上とし、全付着量に対する亜鉛付着量の比率を75%以上とすることにより優れた缶外面印刷性と耐錆性を得る。更に下層の亜鉛めっき層中にフッ素樹脂を共析させることによりD I 潤滑性を向上させた。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 鋼板の少なくとも片面上に、下層に亜鉛、上層に錫の二層めっき皮膜を有する表面処理鋼板であって、亜鉛および錫付着量の合計が $5.0\text{ g/m}^2$ 以上であり、全付着量に対する亜鉛付着量の比率が75%以上であることを特徴とする缶外面印刷性、耐錆性に優れたD I 缶用鋼板。

【請求項2】 亜鉛めっき層中に0.1~10vol%のフッ素樹脂を含有する複合亜鉛めっき層を下層とし、上層に錫めっき皮膜を有することを特徴とする請求項1記載の缶外面印刷性、耐錆性に優れたD I 缶用鋼板。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は金属缶容器、特にビール、炭酸飲料、ジュース等の容器あるいはエアゾール缶等の内圧容器用鋼板に関するものであり、特に絞りとしごき加工(Drawand Ironing:以下D I 成形と称す)により製造される缶体で、印刷性・耐錆性の優れた缶体用の鋼板の提供を目的とするものである。

## 【0002】

【従来の技術】D I 缶の製造法としては、2回の絞り加工により比較的浅いカップ状の成形物を得、その後そのカップ側壁を多段のしごき加工により薄く引き延ばし、細長い容器に成形するのが第1段階である。第2段階としては、加工時の潤滑油を除去し、その後に行われる塗装・印刷用の下地処理(化成皮膜の形成)が行われる。その後、第3段階として外面印刷および内面塗装を行い、最後にネックドイン(缶体上部の口径を小さくする)加工およびフランジ成形加工(蓋巻締めのための縁取り)が行われて缶体の製造を完了する。

【0003】D I 缶用素材としては、優れた加工潤滑性と耐食性が必要であり、アルミニウムおよびブリキ(錫めっき鋼板)が実用化されている。アルミニウムの場合、Mn, Mg, Fe, Cu等を少量含む合金系が使用され、ブリキの場合、錫-鉄合金層を形成させず、2~6 $\text{ g/m}^2$ 程度の付着量の電気めっきによる錫めっき鋼板が使用されている。

【0004】このD I 缶は、ビール、炭酸飲料、ジュース等の容器あるいはエアゾール缶等の内圧容器に使用されるが、用途によりD I 成形時の加工量は当然異なっている。エアゾール缶の場合、缶内圧が非常に高いため、缶側壁の板厚は十分確保される必要があるため、側壁の加工度(板厚の減少率)は50~60%程度であるが、ビール、炭酸飲料、ジュース等の容器では約70%の加工が行われる。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】このようなD I 缶の製造工程において、缶外面印刷はその製品の顔であり、内容物の正確な表示と共に、その製品の印象を左右し、販売促進を促す重要な側面を有している。従って、外面印

刷の仕上がり外観は、容器として非常に重要な性能の一つであり、素材にも優れた特性が必要とされる。

【0006】ところが、鋼板を基質とするブリキをD I 缶用素材として使用した場合、外面印刷の仕上がりにおいて外観上の問題を生じることがあった。即ち、成形後の缶外面が黒っぽいため、印刷の仕上がりが悪く、ベースコートとして白色塗料を下塗りし、素地の黒さを消したうえで印刷をする必要があった。この白色塗料を下塗りする作業は、コスト面での問題と共に生産性をも阻害するため、ブリキをD I 缶の素材として用いる場合の非常に大きな欠点とされていた。

【0007】一方、D I 缶の底部は、内容物に対する耐圧性あるいは積み重ね等を考慮した形状に設計しており、缶外面側に凸状の部分の有している。この部分が缶体搬送時に他の物体と摩擦し、防錆用塗膜あるいはめっき皮膜にもダメージを与え、赤錆発生の原因となり易いという欠点があった。本発明は、ブリキの欠点とされていたD I 缶の外面印刷の仕上がり外観問題および赤錆発生問題を解決するためになされたものである。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨とするところは、下記のとおりである。

(1) 鋼板の少なくとも片面上に、下層に亜鉛、上層に錫の二層めっき皮膜を有する表面処理鋼板であって、亜鉛および錫付着量の合計が $5.0\text{ g/m}^2$ 以上であり、全付着量に対する亜鉛付着量の比率が75%以上であることを特徴とする缶外面印刷性、耐錆性に優れたD I 缶用鋼板。

【0009】(2) 亜鉛めっき層中に0.1~10vol%のフッ素樹脂を含有する複合亜鉛めっき層を下層とし、上層に錫めっき皮膜を有することを特徴とする前項1記載の缶外面印刷性、耐錆性に優れたD I 缶用鋼板。現在ブリキに使用されている金属錫は、非常に優れた展延性と潤滑性を有することは良く知られており、極めて薄い皮膜厚みで適用される。このブリキをD I 缶用素材に使用すると印刷外観が良くないという欠点があるとされている。

【0010】ブリキの場合、鋼板として製造された時点には鉄表面は完全に錫で被覆されており、これに塗装した場合良好な色調が得られる。このブリキをD I 缶に成形すると印刷後の色調が劣る事実は、D I 成形によりその表面が変化し、印刷適性が劣化するものと推定された。そこでその原因を種々検討した結果、D I 成形過程においてブリキ表面に少なからぬ鉄面が露出することが主原因であることを解明した。

【0011】即ち、鉄そのものは分光反射率が低く光を吸収する特性を有するため、鉄の露出面積率が大きい場合、缶表面トータルの分光反射率を低下させ、印刷外観を黒くするものであることを解明し、その対策を種々検討し本発明に至ったものである。ここでいう分光反射率

とは、可視光線の波長領域全般における反射率を意味するものである。

【0012】金属単体の分光反射率を調べると、鉄、クロム等は可視領域全般において反射率が低く、これらの金属上に直接印刷した場合、暗い色調になり易い事が分った。一方、銀、錫、アルミニウム等は優れた分光反射特性を有しており、これらの金属面上に印刷を行った場合、極めて優れた色調を得ることが出来る。この事は、D I 缶の印刷色調を改善する場合にも極めて重要な技術的方向を示唆しており、鋼板を基質とするD I 缶において、D I 成形後の缶体表面に出来るだけ鉄を露出させないことが重要となってくる。鉄を露出させない手だてとしては、加工後に再度めっきを行う方法も考えられるが、加工前の素材での対応が可能であれば、従来技術の延長線上にあり、新しいプロセスの導入が不要であり好ましい。

【0013】めっき鋼板を加工した場合に、素地の鉄が露出するのを防ぐ最も有効な方法はめっき量を増加させることであるが、単純なめっき量の増加は製造コストの上昇を招き現実的でない側面を有する。そのため、最低限のめっき付着量で最大の効果を期待できる材料と缶体の相互効果を見極める必要がある。用途により缶体設計が異なり、それに応じて材料設計も変化することになるが、その際に最も重要なことは印刷性に悪影響が出ない最小限のめっき厚みおよびめっき皮膜の構成を考えることである。

【0014】このような思想のもとにD I 缶缶体における鉄面露出率と印刷外観の関係を検討したところ、その缶体外面において少なくとも面積率90%以上めっき金属にて被覆され、鉄の露出面積率が10%以下となっている缶体であれば優れた印刷特性を有することを見出したものである。その際、めっき金属としては錫、亜鉛、アルミニウム、ニッケルの1種または2種以上を使用することが可能であるが、金属そのものの分光反射特性よりみて、錫あるいはアルミニウムが最表面になるめっき皮膜が望ましい。

【0015】アルミニウムの場合、経済的方法で電気めっきを行うことが難しく、有機溶媒あるいは溶融塩ベースのめっき浴を採用することが必要であり、本発明の対象外とする。一方、錫めっきは簡単に水溶液より電気めっきされ、その工業的製造法も確立されているが、資源的に少なく高価な金属であり、厚めっきを施すには問題がある。更に、錫の厚めっきを施したとしても、D I 加工後には多少の鉄露出を避けることができず、赤錆の発生を生じ易いという欠点がある。

【0016】赤錆の発生を防ぎ、D I 加工後の鉄露出率をも低下させるための方策として、下層に亜鉛、上層に錫の二層めっき鋼板が採用される。錫/亜鉛の二層めっき鋼板自体は公知のものであるが、本発明では、付着量およびめっき層の比率を特定することにより、D I 缶用

鋼板として特に優れた外面印刷性および耐錆性を獲得するものである。

【0017】即ち、本発明は、鋼板の少なくとも片面上に、下層に亜鉛、上層に錫の二層めっき皮膜を有する表面処理鋼板であって、亜鉛および錫付着量の合計が5.0 g/㎡以上であり、全付着量に対する亜鉛付着量の比率が75%以上であることを特徴とする缶外面印刷性、耐錆性に優れたD I 缶用鋼板を提供するものである。亜鉛および錫付着量の合計を5.0 g/㎡以上とした理由は、前述したごとく優れた印刷性を得るために、鉄露出率を10%以下に抑えるべく付着量の下限を設定したものである。上限量は特定するものではないが、経済性・生産性等を考慮すると20 g/㎡程度のものであろう。

【0018】下層に亜鉛、上層に錫の二層めっき構造を採用した理由は、D I 成形性の点にある。仮に亜鉛を上層にした場合、D I 成形潤滑に不具合を生じ、短時間のうちに“かじり”が発生し、連続成形が不能となる。次に、本発明においては、全付着量に対する亜鉛付着量の比率が75%以上であることを必須とする。D I 製缶工程においては、前述したごとく、D I 成形後に脱脂、化成、外面印刷、内面塗装等の工程があり、その都度缶体はかなりの高温(200~220℃)にさらされることになり、二層めっきされた錫-亜鉛の合金化反応が進行する。その際、錫-亜鉛の比率は極めて重要な要因となる。即ち、錫-亜鉛の合金化反応が進行すると低融点合金層が形成され、亜鉛比率が小さい場合には大半のものがその低融点合金層となり、缶体表面に熔融金属のスパングル模様が発生する。これは印刷外観への障害となるのみでなく、加熱炉内での缶体保持具への熔融金属のビルドアップ等の問題をもたらし、大きな問題となる。

【0019】全付着量に対する亜鉛付着量の比率が75%以上である場合、錫-亜鉛の低融点合金層生成量は激減し、上記のような問題は殆ど生じることはないが、望ましくは亜鉛付着量の比率を85%以上とするのがよい。その際、連続D I 成形性を劣化させないためには錫付着量の絶対量を確保する必要があり、亜鉛付着量比率の増大と共に全付着量を増加させる必要がある。

【0020】全付着量の増大は経済的には望ましくない方向であり、これを回避するために下層の亜鉛めっき層の潤滑性を向上させることが必要である。亜鉛めっき層の潤滑性向上のためには種々の方策が考えられるが、亜鉛めっき層中にフッ素樹脂を共析させることにより潤滑性を向上させ、上層に錫めっきを施すことにより、複合めっき皮膜外観の改善および潤滑補助作用を期待することができる。

【0021】めっき層中に分散させるフッ素樹脂としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレ



ン共重合体、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、クロロトリテトラフルオロエチレン-アルキレン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニリデン-クロロトリテトラフルオロエチレン共重合体、フッ化ビニリデン-ペンタフルオロプロピレン共重合体、フッ化エチレンプロピレンエーテル樹脂及びこれらの2種類以上の混合物が挙げられる。

【0022】上記いずれのフッ素樹脂を用いた場合でもDI潤滑性並びに耐錆性に優れるめっき皮膜が得られる。共析させるフッ素樹脂量としては0.1~10.0vol%の範囲、更に望ましくは2~8%の範囲である。下限値は効果の期待できる限界であり、上限値は効果が飽和し、経済的な面より考え設定したものである。下層にフッ素樹脂を共析させた亜鉛めっき層を有する二層めっきの場合、上層の錫めっき量は少なくともすむが、印刷外観面より考え0.5~2.0g/m<sup>2</sup>の範囲内にあることが望ましい。この場合も全付着量に対する亜鉛付着量の比率は75%以上を守る必要がある。

\*

	缶外面積被膜(g/m <sup>2</sup> )	Zn%	白色度	スパンゲル模様	耐錆性
実施例1	8.5(Zn)-1.8(Sn)	82.5	72	認められず	>4日
実施例2	5.0(Zn)-1.5(Sn)	76.9	69	認められず	>4日
実施例3	6.5(Zn)-0.8(Sn) 4.6vol%PTFE含む	89.0	70	認められず	>4日
比較例1	4.5(Zn)-2.8(Sn)	61.6	70	発生	>3日
比較例2	2.0(Zn)-2.0(Sn)	50.0	58	発生	>1日

色測定法：日本電色社製カラーメーターにてL\*を測定し、白さの尺度とした。

【0026】外面印刷後の缶内面にエポキシ系塗料をスプレー塗布し、210℃にて10分間の焼付けを行った。スパンゲル模様等の発生もなく、印刷外観の変化は認められなかった。缶底部を無塗装状態にて水道水中に浸漬し、耐錆性試験を行ったところ、4日間全く赤錆の発生は認められなかった。

【0027】

【実施例2】板厚0.50mmの鋼板（表面粗度Ra：0.8μm）表面に、通常の硫酸浴を用い片面のみに付着量5.0g/m<sup>2</sup>の亜鉛めっきを行った後、ピロリン酸錫めっき浴中にて1.5g/m<sup>2</sup>（片面当り）の錫めっきを鋼板両面に行った。この鋼板の錫-亜鉛二層めっき面が缶外面になるようにして2回の絞りと2回のしごき加工により側壁の厚み0.22mmのDI成形缶を作成した。

【0028】この缶を脱脂・化成処理後、白インキ印刷し、表面外観を測定したところ、優れた白色印刷外観を有することが確認された（表1）。外面印刷後の缶内面にポリエステル系塗料をスプレー塗布し、210℃にて10分間の焼付けを行った。スパンゲル模様等の発生もなく、印刷外観の変化は認められなかった。

【0029】缶底部を無塗装状態にて水道水中に浸漬し

\*【0023】

【実施例1】板厚0.28mmの鋼板（表面粗度Ra：1.5μm）の片面に、酸性亜鉛めっき浴を使用して付着量8.5g/m<sup>2</sup>の亜鉛めっきを行った。その後、ピロリン酸錫めっき浴を用いて亜鉛めっき上に1.8g/m<sup>2</sup>の錫めっきを行った。その際、鋼板のもう片方の面には付着量2.8g/m<sup>2</sup>の錫めっきを行った。

【0024】この鋼板の錫-亜鉛二層めっき面が缶外面となるように、ブランク寸法139mmより出発し、1段目の絞り加工にて85mmφのカップとし、2段目の絞り加工により65mmφのカップに成形した後、合計3回のしごき加工により側壁の厚みを0.085mmにまで加工した。脱脂・化成処理後、缶外面にホワイトインキ印刷を行い、その色をカラーメーターにて測定したところ、従来のブリキDI缶に較べ遙かに白い印刷外観を有することが確認された（表1）。

【0025】

【表1】

耐錆性試験を行ったところ、4日間全く赤錆の発生は認められなかった。

【0030】

【実施例3】実施例1と同様に板厚0.28mmの鋼板（表面粗度Ra：1.5μm）の片面に、酸性亜鉛めっき浴を使用して付着量6.5g/m<sup>2</sup>の亜鉛めっきを行った。その際、めっき浴中に粒径0.02μmのPTFE樹脂を分散させ、亜鉛めっき層中に4.6vol%共析させた。その後、ピロリン酸錫めっき浴を用いて亜鉛めっき上に0.8g/m<sup>2</sup>の錫めっきを行った。その際、鋼板のもう片方の面には付着量2.8g/m<sup>2</sup>の錫めっきを行った。この鋼板の錫-亜鉛二層めっき面が缶外面となるように、ブランク寸法139mmより出発し、1段目絞り加工にて85mmφのカップとし、2段目の絞り加工により65mmφのカップに成形した後、合計3回のしごき加工により側壁の厚みを0.085mmにまで加工したが、“かじり”等も発生せず順調な連続DI成形性を示した。

【0031】脱脂・化成処理後、缶外面にホワイトインキ印刷を行い、その色をカラーメーターにて測定したところ従来のブリキDI缶に較べはるかに白い印刷外観を有することが確認された（表1）。外面印刷後の缶内面

7

にエポキシ系塗料をスプレー塗布し、210℃にて10分間の焼付けを行った。スパングル模様等の発生もなく、印刷外観の変化は認められなかった。

【0032】缶底部を無塗装状態にて水道水中に浸漬し耐錆性試験を行ったところ、4日間全く赤錆の発生は認められなかった。

【0033】

【比較例】板厚0.28mmの鋼板（表面粗度Ra:1.5μm）の片面に、酸性亜鉛めっき浴を使用して付着量4.5g/m<sup>2</sup>の亜鉛めっきを行った。その後、ピロリン酸銅めっき浴を用いて亜鉛めっき上に2.8g/m<sup>2</sup>の銅めっきを行った。その際、鋼板のもう片方の面にも付着量2.8g/m<sup>2</sup>の銅めっきを行った。

【0034】この鋼板は、実施例1と同様の方法で2回の絞りと3回のしごき加工により側壁の厚み0.085mmのD1成形缶に成形された。この缶を脱脂・化成処理後、白インキ印刷し、表面外観を測定したところ、外観評価としては優れたものであったが、外面印刷後の缶内面にエポキシ系塗料をスプレー塗布し、210℃にて1

8

0分間の焼付けを行ったところ、亜鉛-錫低融点合金の形成に起因するスパングル模様が発生し、印刷外観を劣化させ商品価値の劣ったものとなった（表1）。

【0035】缶底部の耐錆性試験では、4日間全く赤錆の発生は認められなかった。

【0036】

【比較例2】板厚0.26mmの薄鋼板を脱脂・酸洗後、付着量2.0g/m<sup>2</sup>の亜鉛めっきと付着量2.0g/m<sup>2</sup>の銅めっきを有する二層めっき鋼板を得た。この鋼板は、実施例1と同様の方法でD1加工・印刷後の外観評価試験に供された。外観評価としては本発明のものに較べ劣った評価結果であった（表1）。

【0037】

【発明の効果】以上のような皮膜構造を有する錫-亜鉛二層めっき鋼板は、優れた外面印刷性と耐錆性を有し、D1缶用鋼板として優れた性能を発揮するが、本発明鋼板はD1缶のみならず、絞り缶・5ガロン缶・一般缶・缶蓋あるいは溶接缶用鋼板として特に耐錆性が必要とされる用途に有効に活用できることはいうまでもない。

フロントページの続き

(72)発明者 平野 茂

福岡県北九州市戸畑区飛橋町1番1号 新  
日本製鐵株式会社八幡製鐵所内